

Du monomère à la chaîne macromoléculaire.

Les bases de la chimie de la formation macromoléculaire (réaction radicalaire)

Abdesselam DAHOUN, Professeur

Ecole des Mines de Nancy –

E-mail : abdesselam.dahoun@mines.inpl-nancy.fr

1

INTRODUCTION

HISTOIRE

DEFINITION D'UN POLYMER

Exemple de polymères usuels

Différents types de polymères

Structure du polymère

POLYMERISATION EN CHAÎNE

Généralités

Nature des centres actifs

Polymérisation Radicalaire

Formation du centre actif

Cinétique

Longueur de chaîne

PROCEDES DE POLYMERISATION

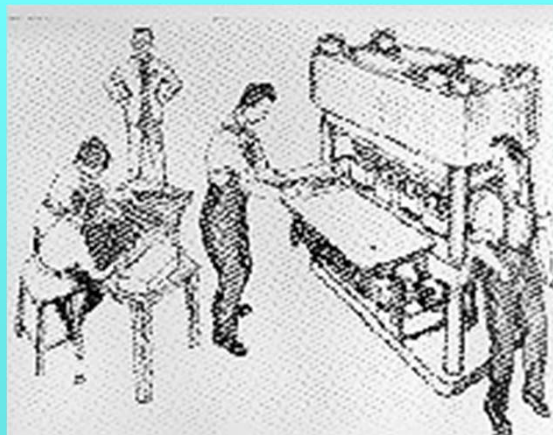
2

INTRODUCTION

- Depuis des siècles, On utilise les polymères naturels, tirés des végétaux et des animaux (Le bois, le caoutchouc, le coton, la laine, le cuir et la soie...)
- A partir du milieu du 19ème siècle la chimie organique a permis de mettre au point de nombreux polymères, synthétisés à partir de petites molécules organiques.
- En raison de leur coût de production modique et de leurs propriétés exceptionnelles, depuis la fin de la Seconde Guerre mondiale, l'avènement, des polymères synthétiques a révolutionné le domaine des matériaux.

3
.../...

HISTOIRE



4
.../...

HISTOIRE

1839 - Charles Goodyear vulcanise le caoutchouc

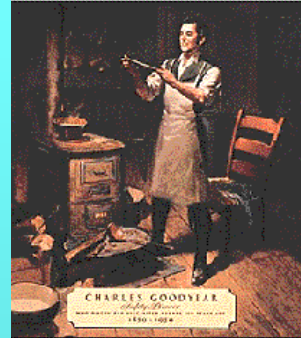
Caoutchouc + poudre de magnésie

Caoutchouc + poudre de magnésie + la chaux = amélioration des propriétés

Caoutchouc + ... + soufre = Bonne tenue à la température

1851 - Exposition à Londres de quelques articles fabriqués avec l'Ebonite

L'ébonite : composé à mi-chemin entre les matières plastiques proprement dites et le caoutchouc naturel (vulcanisation prolongée du caoutchouc).



1834 Philadelphie USA

5
.../...

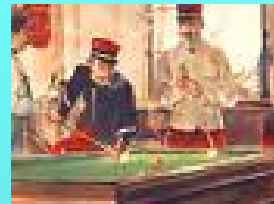
HISTOIRE

1870 - Le brevet du Celluloïd est déposé aux Etats-Unis

1872 - Les frères Hyatt construisent une machine pour la fabrication du Celluloïd

1878 - Premier moule à injection à plusieurs empreintes J.W. Hyatt

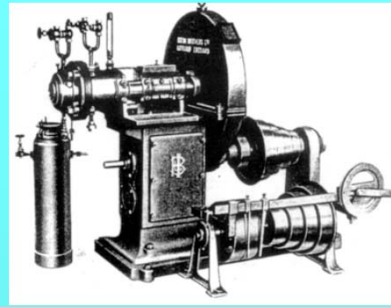
Le **celluloïd** est le nom donné à une matière composée essentiellement de nitrate de cellulose et de camphre. Elle est considérée comme la toute première matière plastique artificielle dont l'origine remonte à 1856. Sa composition a été petit à petit améliorée pour la rendre finalement facile à modeler et à produire.



6
.../...

HISTOIRE

1879 - La première extrudeuse à vis est brevetée par M. Gray



1892 - Paul Troester produit une extrudeuse pour tuyaux et câbles qui améliore la machine de Gray

1901 - W.S. Smith obtient les premières résines alkydes et glycérophthaliques

1909 - L.H. Baekeland annonce la découverte des résines phénoliques, brevetées sous le nom de Bakélite

1910 - Constitution de la General Bakelite Co., transformée en 1922 et incorporée par la suite dans l'Union Carbide

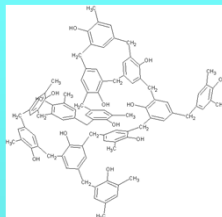
1910 - Production en Allemagne de l'acétate de cellulose

1915 - Naissance à Leverkusen du premier élastomère synthétique

7
.../...

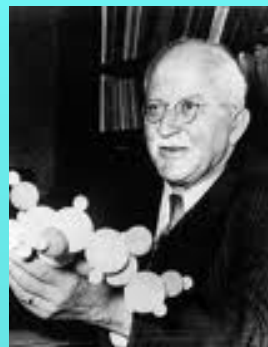
HISTOIRE

1920 - Aux Etats-Unis, Ford fabrique des éléments automobiles avec des composites à base de résines phénoliques et de renfort textile



Bakélite

1922 - H. Staudinger commence à étudier la structure des macromolécules



Hermann Staudinger
(1881 – 1965)
prix Nobel de chimie 1953

8
.../...

HISTOIRE

1927 - Premiers brevets, puis production industrielle du PVC aux Etats-Unis et en Allemagne

1930 - Développement industriel du styrène et du polystyrène

1934 - Dans les laboratoires de ICI, l'on obtient le polyméthylméthacrylate qui sera commercialisé en 1936



Masse volumique du verre $\approx 2,5 \text{ g/cm}^3$

Masse volumique du PMMA $\approx 1,18 \text{ g/cm}^3$

Gain en masse $\approx 200 \text{ kg}$

9
.../...

HISTOIRE

- 1935 - Première machine de soufflage de corps creux en matière plastique
- 1936 - Production de l'ABS
- **1938 - Du Pont annonce la production des résines polyamidiques**
- 1939 - Production industrielle, en Grande-Bretagne, du polyéthylène basse densité
- 1946 - Naissance de Sandretto Industrie, plus grand producteur de presses à injecter d'Italie
- 1956 - Polyéthylène haute densité
- 1959 - Production des polycarbonates des résines acétaliques et des polyoxyméthylènes
- 1990 - Himont introduit les mélanges polyoléfiniques réalisés sur mesure directement dans le réacteur de polymérisation.
- 1990 Les Polymères conducteurs
- 2000 Les polymères biodégradables
- ...

10
.../...

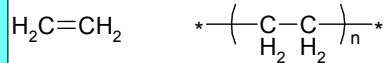
DEFINITION D'UN POLYMERE

- Chaînes moléculaires identifiables de grande masse constituées par un grand nombre de même unité moléculaire appelée **monomère**.
- Un matériau à base de carbone qui est fait à partir d'une série d'unités plus petites (monomères).
- Le choix des monomères et le poids moléculaire final (ou taille) du polymère décident les propriétés physiques et mécaniques du polymère final.
- Il existe 2 grandes familles de polymères :
 1. les thermoplastiques
 2. les thermodurcissables

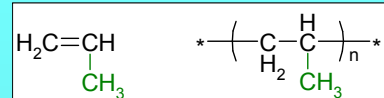
11
.../...

Exemple de polymères usuels

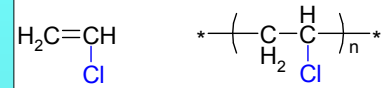
le polyéthylène (PE)



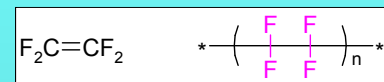
le polypropylène (PP)



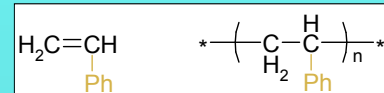
Le polychlorure de vinyle (PVC)



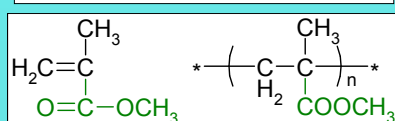
Le polytétrafluoroéthylène (PTFE)



Le polystyrène (PS)



Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)



12

Polyéthylène à haute densité (PEHD)

- Sacs grande contenance



Tubes



Réservoir



Palettes de stockage

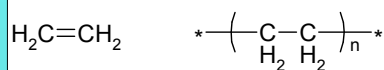


$$T_f = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_g = -120\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$E = 500 - 2000\text{ MPa}$$

$$\rho = 0,95\text{ g/cm}^3$$



13

Polypropylène (PP)

Cache moteur:



www.321auto.com

Film plastique:



www.exbanor.com

Chaise:



www.crystalli.com

Batterie:



www.accumalux.com

Pare choc:



<http://museo.cannon.com/museo>

Bouchon charnière:



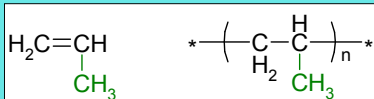
www.le-petit-marseillais.com

$$T_f = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_g = -5\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$E = 1000 - 2000\text{ MPa}$$

$$\rho = 0,95\text{ g/cm}^3$$



14

Polychlorure de vinyle (PVC)

Tuyauterie



www.didier-matériaux.fr
www.batiproduits.com

Barrière d'extérieur



www.securitedespiscines.fr

Fenêtre



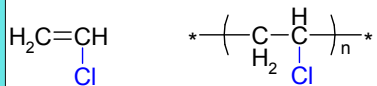
<http://fenetre-menuiserie-porte-volet-pontivy-morbihan.meco.fr>

$$T_f = -\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_g = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$E = 2400\text{ MPa}$$

$$\rho = 1,35\text{ g/cm}^3$$



Emballage alimentaire



www.becel.at

Jouets



www.shopping.com¹⁵

Le polytétrafluoroéthylène (PTFE)

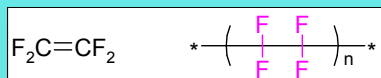


$$T_f = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_g = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$E = 500 - 1200\text{ MPa}$$

$$\rho = 2,16\text{ g/cm}^3$$



16

Le Polystyrène Standard (PS)

Cristal:



<http://www.plastic-glasses.com/BB001-2MN-S.jpg>



<http://www.bic.com>



<http://www.bookofjoe.com/images/2hfjguyg.jpg>

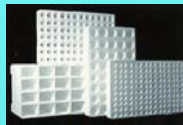


<http://www.mycelia.be/comprod.jpg>

PSE:



Photo personnelle



<http://www.dechetcom.com/infos/analyses/polystyrene1.gif> www.bricodeco.net/billespolystyrene.jpg



$T_f = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$

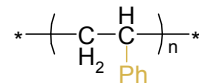
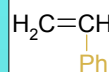
$T_g = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$

$E = 2200 - 3000\text{ MPa}$

$\rho = 1,045\text{ g/cm}^3$



<http://www.lafourmi.be/illustrations/produits/decorer/polystyrene/POLYSTYRENE1.jpg>



17

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Mobiliers



www.leblogdeco.fr

Optiques automobiles



www.sono-tuning.com/

Fibre optique



<http://www.flux-lighting.com/>

Aquarium



www.cindar.eu/

Baie vitrée



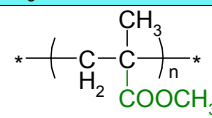
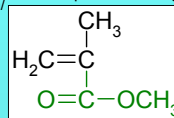
www.cindar.eu/

$T_f = -\text{ }^{\circ}\text{C}$

$T_g = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$

$E = 3300\text{ MPa}$

$\rho = 1,18\text{ g/cm}^3$



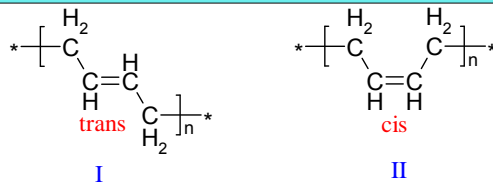
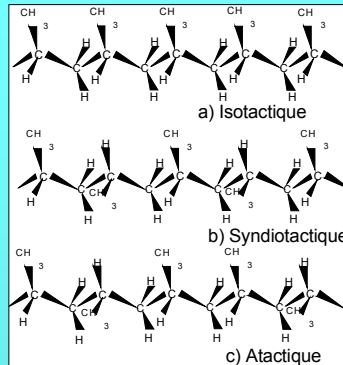
18

Structure du polymère

Structure primaire

La structure primaire est l'**enchaînement covalent** des motifs monomères. Ainsi du point de vue **stéréoisomérique**, on a trois formes

L'existence de plusieurs formes stéréoisomériques va entraîner des **propriétés physiques** complètement différentes entre les stéréoisomères.



Exemple le butadiène : I est un élastomère (caoutchouc naturel) et II est le gutta percha (balle de golf)

21
.../...

Structure du polymère

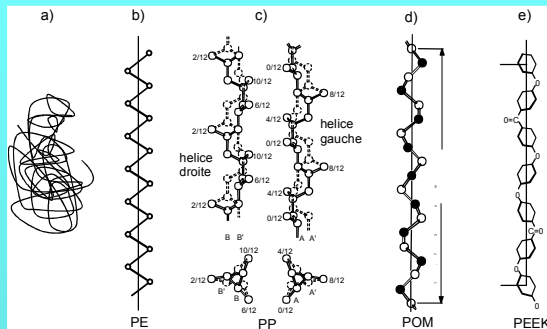
Structure secondaire

C'est la conformation d'une chaîne isolée.

* *La pelote statistique* : Les macromolécules ont une conformation désordonnée et enchevêtrée (a).

* *Le zig-zag plan* : Tous les atomes de la chaîne macromoléculaire sont situés dans un même plan (b).

* *L'hélice* : Par exemple, dans le polypropylène, hélice 3_1 , c'est-à-dire une hélice comportant trois motifs monomères par tour (c, d, e)



22
.../...

Structure du polymère

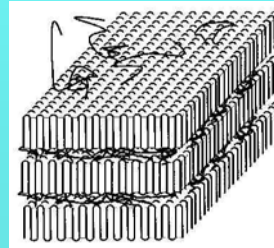
Structure tertiaire

l'organisation des chaînes au sein du matériau .

* **Matériau amorphe** : les chaînes macromoléculaires ont une conformation de **pelotes statistique** (désordonnées et enchevêtrées), même conformation qu'à l'état liquide ou caoutchoutique.



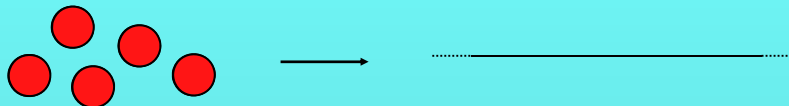
* **Matériau semi-cristallin** : un mélange de phase amorphe et de phase cristalline où les chaînes macromoléculaires sont bien organisées et liées entre elles par des liaisons de Van-der-Waals.



23
.../...

SYNTHESE DES POLYMERES

- A partir de petites molécules, obtenir des molécules de très grandes masse



POLYMERISATION EN CHAINE

24
.../...

Généralités

Réaction en trois phases

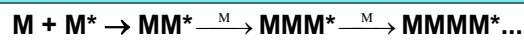
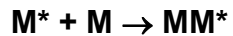
Phase d'amorçage

L'activation d'un monomère **M** grâce à un amorceur **A**.



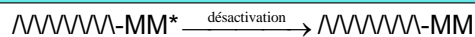
Phase de propagation

L'activité de ce monomère activé se propage à d'autres monomères .



Phase de terminaison

la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé en bout de chaîne et d'une espèce qui désactive ce monomère. .



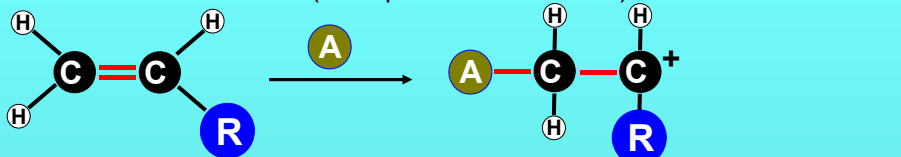
25
.../...

Nature des centres actifs

Les centres actifs dans le cas des doubles liaisons

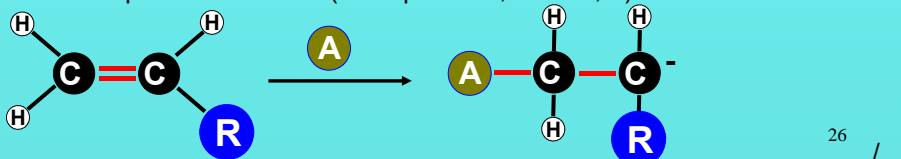
Le centre actif est un carbocation

Polymérisation **cationique** : Le groupement R a tendance à être donneur d'électrons (exemple : CH₂-CH₂-O-...)



Le centre actif est un carbanion

Polymérisation **anionique** : Le groupement R a tendance à être accepteur d'électrons (exemple : CN, COOR,...).



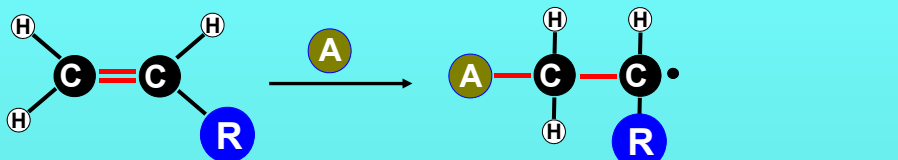
26
.../...

Nature des centres actifs

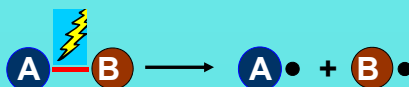
Les centres actifs dans le cas des doubles liaisons

Le centre actif est un radical

Polymérisation **radicalaire** : Le groupement R doit être compatible avec la formation de radicaux (exemple : Ph, Cl, COOCH₃...)



Les radicaux sont issus de coupures homolytiques. Ce sont des espèces très réactives qui peuvent évoluer de diverses façons (transposition, élimination d'un proton, attaque nucléophile). Ils possèdent un électron non apparié

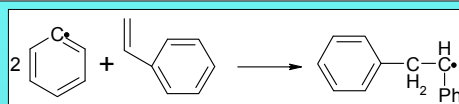
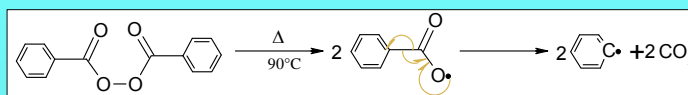


27
.../...

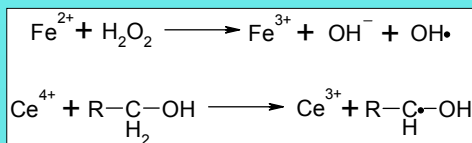
Polymérisation Radicalaire

Formation du centre actif.

a) Amorceur thermique :
peroxyde de benzoyle



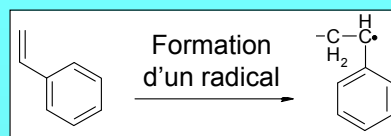
b) Amorceur redox : Milieu aqueux peroxyde de benzoyle OH. et RC.HOH.



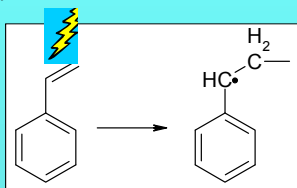
28
.../...

Polymérisation Radicalaire

Formation du centre actif.



c) Amorceurs de type radiations ionisantes :
les rayons X, γ et α .



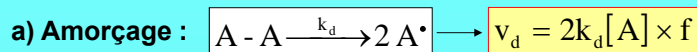
Remarques : Dans une réaction, la concentration en amorceur est de 10^{-6} à 10^{-8} mol L $^{-1}$ de radical pour 0,5 à 10 mol L $^{-1}$ de monomère.

Dans le cas, d'un rayonnement γ , il n'y a pas de perte d'efficacité car chaque rayon de lumière entraîne la formation d'un radical.

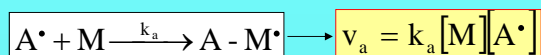
29
.../...

Polymérisation Radicalaire

Cinétique d'une polymérisation radicalaire

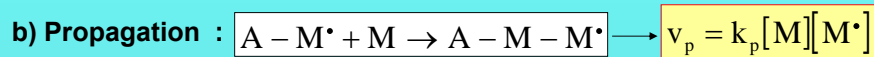


k_d est la constante de dissociation de [A]



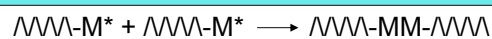
k_a est la constante d'amorçage du polymère

v_d est la vitesse limitante car c'est la plus lente. On a donc : $v_a = 2 f k_d[A]$



c) Terminaison :

recombinaison



dismutation



$$v_t = 2 k_t[M^\bullet]^2$$

30
.../...

Polymérisation Radicalaire

Cinétique d'une polymérisation radicalaire

L'hypothèse de l'état quasi - stationnaire (EQS) (il y a autant de centres actifs détruits que formés). On a donc $v_a = v_t$ et donc :

$$f k_d [A] = k_t [M^\bullet]^2$$

De cela, on peut en déduire

$$[M^\bullet] = \sqrt{\frac{f k_d [A]}{k_t}}$$

$$v_p = k_p [M] [M^\bullet]$$

$$\rightarrow v_p = k_p [M] \times \sqrt{\frac{f k_d [A]}{k_t}}$$

De manière générale, on assimile v_p la vitesse de propagation à la vitesse de polymérisation.

31
.../...

Polymérisation Radicalaire

Longueur de chaîne cinétique

La longueur moyenne des chaînes (macroradicaux) à un instant donné est donnée par le paramètre λ .

$$\lambda = \frac{v_p}{v_a} = \frac{\text{nombre de molécules de monomères consommées à un instant } t}{\text{nombre de molécules amorcées à cet instant } t}$$

$$\lambda = \frac{k_p [M] \sqrt{\frac{f k_d [A]}{k_t}}}{2 f k_d [A]} = \frac{k_p [M]}{2 \sqrt{f k_d [A]} k_t}$$

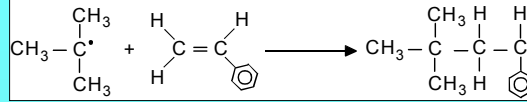
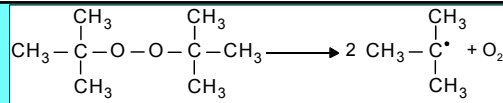
Estimation de la masse : $\overline{M}_n = M_0 \times \lambda$

Augmentation la concentration de l'amorceur induit une augmentation de la vitesse de polymérisation et une diminution de la longueur cinétique de la chaîne

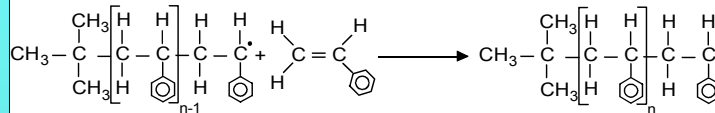
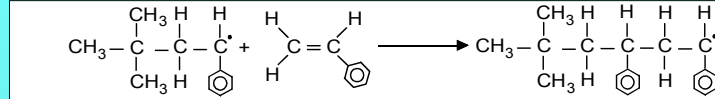
32
.../...

Ex : PS

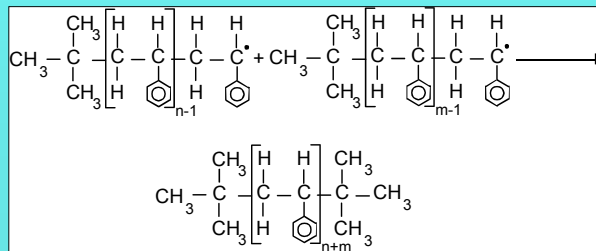
Amorçage :



Propagation :



Terminaison :

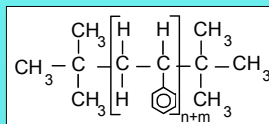


33
.../...

Polymérisation Radicalaire

Caractéristiques de la réaction radicalaire :

- L'amorçage est une étape lente,
- La propagation est très rapide,
- La réaction radicalaire est une réaction très exothermique et peut devenir explosive dans certains cas.
- L'amorceur n'a pas d'influence sur les propriétés du polymère.



Pour une chaîne de 1 000 monomères :

Masse de la chaîne : 104 000 g

Masse de l'amorceur : 114 g

$$M_a/M_n = 0,1 \%$$

34
.../...

Procédés de polymérisation

- **a) Polymérisation en masse**

monomères + catalyseur + température + agitation :

Cas 1 : Le polymère est insoluble dans le monomère (exemple le PVC). Par agitation on obtient des perles très fines en suspension dans le monomère.

Cas 2 : Le polymère est soluble dans le monomère (cas du polystyrène). On a la formation d'un sirop de plus en plus visqueux. Le produit peut être extrudé et granulé.

Problème : l'évacuation de la chaleur pour des réactions exothermiques.

- **b) Polymérisation en suspension**

Le monomère, dans lequel le catalyseur est soluble, est dispersé dans l'eau, sous forme de petites gouttelettes, à l'aide d'un tensioactif et une forte agitation. La polymérisation se fait en masse dans des sphères de diamètre variant de quelques centièmes à quelques dizaines de millimètre.

- **c) Polymérisation en solution**

35
.../...

Bibliographie

M. Fontanille et Y. Gnanou,

Chimie et physico-chimie des polymères, Ed. Dunod, Paris, 2002

Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères (GFP),

Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires: Vol. 1 Physico-Chimie des Polymères, Ed. GFP, 3ème édition, Strasbourg, 1982

G.W. Ehrenstein et F. Montagne,

Matériaux polymères : structure, propriétés et applications

Ed. Hermes Science, Paris, 2000

J.P. Trotignon, M. Piperaud, J. Verdu et A. Dobraczynski,

Précis de Matières Plastiques, Structure, Propriétés, Mise en œuvre et Normalisation, Ed. Nathan - Afnor, Paris 1994.

Mark E. Casida

Introduction à la physico chimie des polymères

Cours de Master Physique Chimie à l'Université Joseph Fourier (Grenoble I)

<http://dcm.ujf-grenoble.fr/PERSONNEL/CT/casida/Enseignement/M1/polymer/cours/index.html>

36